

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 8/04

H01M 4/86 H01M 4/88



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01816567.2

[43] 公开日 2004 年 1 月 7 日

[11] 公开号 CN1466792A

[22] 申请日 2001.9.28 [21] 申请号 01816567.2

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 29 [33] JP [31] 301409/2000

[32] 2001. 1. 19 [33] JP [31] 12207/2001

[86] 国际申请 PCT/JP01/08595 2001. 9. 28

[87] 国际公布 WO02/27850 日 2002. 4. 4

[85] 进入国家阶段日期 2003. 3. 28

[71] 申请人 索尼公司

地址 日本东京都

[72] 发明人 山浦洁 今里峰久 金光俊明
佐藤信昭 香取健二 白井克弥
田中浩一

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 5 页

[54] 发明名称 燃料电池及其制造方法

[57] 摘要

一种燃料电池，它包括质子导体膜，并在其表面上形成的金属催化剂层。该金属催化剂层起燃料电极和/或氧电极的作用。通过溅射、真空沉积和 CVD 法中的一种，直接在质子导体膜上形成金属催化剂层。催化剂金属层作为燃料电极或氧电极而运行，电极厚度得到极大地减小，结果改进了如能量密度等电池特性有所提高。



ISSN 1008-4274

1. 一种燃料电池，它包括质子导体膜，和在质子导体膜表面上形成的金属催化剂层，其中，金属催化剂层作为燃料电极和/或氧电极而进行运行。
- 5 2. 根据权利要求 1 的燃料电池，特征是，所述金属催化剂层含有选自铂、钯、铈、铈中的至少一种。
3. 根据权利要求 1 的燃料电池，特征是，所述金属催化剂层含有通气开孔。
4. 根据权利要求 1 的燃料电池，特征是，所述质子导体膜具有耐热性。
- 10 5. 根据权利要求 1 的燃料电池，特征是，通过主要由碳形成的碳质材料的基质，以及引入该碳质材料中的质子解离基团形成所述质子导体膜。
6. 一种制备燃料电池的方法，特征是，通过溅射、真空沉积和 CVD 法中的一种，在质子导体膜表面上形成金属催化剂层。
7. 根据权利要求 6 的制备燃料电池方法，特征是，在形成金属催化剂层
- 15 前，在所述质子导体膜表面上喷撒不同于金属催化剂材料的细颗粒，并在形成催化剂金属层后，去除所述细颗粒，在所述金属催化剂层上形成通气开孔。
8. 根据权利要求 7 的制备燃料电池方法，特征是，所述细颗粒的粒径大于所述金属催化剂层的厚度。
- 20 9. 根据权利要求 7 的制备燃料电池方法，特征是，所述细颗粒是氧化硅颗粒。
10. 根据权利要求 9 的制备燃料电池方法，特征是，通过离子研磨或者使用含氟溶液或含氟气体的蚀刻，以去除细颗粒。
11. 根据权利要求 7 的制备燃料电池方法，特征是，所述细颗粒是氧化
- 25 锡颗粒。
12. 根据权利要求 11 的制备燃料电池方法，特征是，通过离子研磨或者使用含氟溶液或含氟气体的蚀刻，以去除细颗粒。

燃料电池及其制造方法

5 技术领域

本发明是关于燃料电池和制备燃料电池的方法。

背景技术

10 目前，需要探索一种可取代诸如石油一类的矿物燃料的无污染能源，例如，氢气燃料正受到广泛注目。

由于氢，单位重量含有大量的能量，而且，使用时，也不释放令人讨厌的气体或导致全球暖化的气体，可以说是一种理想的能源、清洁，并且供应充足。

15 尤其是在燃料电池中的研究，能够从氢能中回收电能，这种研究正活跃进行着，期待着能用于大规模发电，或就地自身发电，或作为电动汽车的动力源。

燃料电池包括燃料电极，如氢电极，和氧电极，排列在质子导体膜的两侧，通过向这些电极提供燃料(氢)和氧以使这些电极诱发电池反应，并产生电动势，在制备燃料电池时，质子导体膜、燃料电极和氧电极可按常规规模制
20 法分别制造，并将它们结合在一起。

然而，在分别形成燃料电极和氧电极时，由于加工中遇到很多困难，所以产生了很多麻烦。例如，如果考虑到燃料电极或氧电极的强度，则需要一定的厚度，例如厚度在 100 μm 量级或更高。然而，如果电极厚度过厚，电池反应的效率会降低，由此又降低了电池性能。如果为了避免此类问题，则减小电极的厚度，电解质膜则不能以单独的膜进行加工，所以生产量明显降
25 低。

发明的公开

因此，本发明的目的是提供一种燃料电池，这种燃料电池易于加工，电
30 池性能优良，并提供一种制备燃料电池的方法。

为了达到此目的，本发明人进行了大量的研究，并发现金属催化剂层可

以用作燃料电池或氧电池。

在实验结果的基础上完成的本发明是燃料电池，其中，在质子导体膜的表面上形成金属催化剂后，并作为燃料电极和/或氧电极运行。

5 根据本发明，金属催化剂层作为燃料电极或氧电极运行，并在作为支撑体操作的质子导体膜上直接形成。因此，不需要单独加工燃料电极或氧电极，或考虑机械强度。因此，燃料电极和氧电极的厚度大大减小，其结果是电池反应可有效地进行，改进了电池性能以及能量密度。

10 而且，本发明中，金属催化剂层含有提供燃料或氧气的通气开口，依靠含有用于提供燃料或氧气的通气开孔的金属催化剂层，电池反应可更有效地进行，而不会干扰电极反应，因此进一步改进了电池性能。

此外，要求质子导体膜具有耐热性，根据这种要求，最理想的是质子导体膜由主要由碳形成的碳质材料基质构成，并向其中引入质子解离基团。

本发明还涉及到燃料电池的制备方法，包括利用溅射法、真空沉积法和CVD法中的一种，在质子导体膜表面上形成催化剂金属层。

15 就制备燃料电池的方法，根据本发明，可通过基于气相膜形成法的简单的技术，而制造燃料电池的电极。

就制备燃料电池的方法，根据本发明，在质子导体膜表面上形成催化剂金属层前，喷撒不同于催化剂金属的材料的细颗粒，并在形成催化剂金属层后，再将细颗粒去掉，在催化剂金属层上形成通气开孔。

20 就制备燃料电池的方法，根据本发明，细颗粒的粒径最好大于催化剂金属层的厚度，依靠细颗粒的粒径大于催化剂金属层的厚度，会更可靠地在催化剂金属层中形成通气开孔。

25 作为细颗粒，最好使用氧化硅细颗粒。在这情况下，喷撒在质子导体膜表面上的氧化硅粉末，通过离子研磨或者使用含氟溶液或含氟气体的蚀刻，可有效地去除。

作为细颗粒，也优选使用氧化锡细颗粒。在这种情况下，在质子导体膜表面上喷撒的氧化锡粉末，利用离子研磨或者使用含氟溶液或含氟气体的蚀刻，可有效地去除。

30 本发明的其他目的和本发明提供的特殊优点，从如下实施方案的描述中，可更加清楚。

附图简要描述

图 1 是表示燃料电池基本结构的截面示图。

图 2 是表示燃料电池的电极主要部分的截面图。

图 3 是表示在质子导体膜表面上喷撒性质不同于催化剂金属的材料的细颗粒的状态的截面示图。

图 4 是各种碳簇实例的示图。

图 5 是其他碳簇实例的示图(部分富勒烯(fullerene)结构)。

图 6 是另一些碳簇实例的示图(金刚石结构)。

图 7 是又一些碳簇实例的示图(结合在一起的复合簇体)。

10

完成本发明的最佳方案

以下参照附图详细说明本发明的燃料电池和制造燃料电池的方法。

图 1 表示本发明燃料电池的结构。基本上, 燃料电池包括以下部分, 即, 质子导体膜 1, 呈现质子传导性, 和在其两表面上形成的金属催化剂层 2, 3。形成金属催化剂层 2, 3 的材料, 以金属为例有铂、钯、银或铑, 或者含有这些金属中至少一种的合金, 并且通过溅射法在质子导体膜 1 上直接形成。

根据本发明的燃料电池的特征是使用这些金属催化剂层 2, 3 直接作为燃料电极或氧电极。所以不需要分别提供燃料电极或氧电极, 例如在金属催化剂层 2, 3 上由碳质材料形成, 以至少这些电极的厚度可明显减小。尤其是金属催化剂层 2, 3 的厚度设置在 10Å ~ 100Å 的量级上。事实上, 金属催化剂层 2, 3 的厚度可极大地减小, 这就很明显地改进了能量密度。

本发明燃料电池的另一个特征是提供的这些金属催化剂层 2, 3 具有通气开孔 4, 如图 2 所示。即, 由于本燃料电池具有用于提供燃料气或氧气的通气开孔 4, 所以对催化剂、质子导体和反应气体彼此相遇的三相边界不会形成干扰。所以可更有效地进行电极反应, 而不会受到阻碍, 因此进一步改进了电池性能。

根据本发明燃料电池制造方法的一个明显特征是作为形成金属催化剂 2, 3 的技术, 可以使用一种或多种 PVD 和 CVD 技术, 如溅射法或真空沉积法, 利用这些技术可非常容易地制备金属催化剂层 2, 3。

在形成通气开孔 4 中, 如图 3 所示, 在形成金属催化剂层 2, 3 之前, 可将不同于金属催化剂的材料的细颗粒 5 喷撒在质子导体膜 1 的表面上。在形

成金属催化剂层 2,3 之后, 再去除细颗粒, 以在催化剂金属层 2,3 上形成通气开孔 4。

细颗粒 5 的颗粒尺寸优选大于金属催化剂层 2,3 的厚度, 依靠细颗粒 5 的颗粒尺寸大于金属催化剂层 2,3 的厚度, 则可靠地在金属催化剂层 2,3 上形成通气开孔 4。

虽然细颗粒 5 优选由氧化硅或氧化锡形成, 但也可以使用各种其他金属或化合物, 诸如其氧化物或氮化物, 只要细颗粒 5 能可靠地在其中形成。

细颗粒 5 可根据细颗粒材料类型的方法而去除, 例如, 如果细颗粒 5 由氧化硅形成, 则喷撒在质子导体膜 1 表面上的氧化硅的细颗粒 5, 可通过离子研磨或者使用含氟溶液或含氟气体的蚀刻, 而有效地去除。

如果细颗粒 5 是由氧化锡形成, 则喷撒在质子导体膜 1 表面上的氧化锡细颗粒 5, 可通过离子研磨或者使用含氟溶液或含氟气体的蚀刻, 而有效地去除。

在上述的燃料电池中, 如果催化剂金属层 2 为燃料电极时, 例如, 向其提供氢, 通过催化剂金属层 2 的催化作用, 氢转化成质子, 并通过质子导体膜 1 的内部进行迁移。如果另一个催化剂金属层 3 为氧电极时, 向其提供氧, 则发生电池反应, 产生电动势。

作为质子导体膜 1, 只要它具有质子传导性, 任何膜都可使用, 例如, 可以使用以具有质子传导性材料涂覆的分隔片。

具体地, 能用作质子导体膜 1 的材料, 可例举能传导质子(氢离子)的高分子材料, 例如, 如 Du Pont SA 制造的全氟磺酸树脂, 如 Nafion(R)。

作为质子导体, 可使用最近开发的具有大量水合物的聚钼酸或氧化物, 如 $\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5.4\text{H}_2\text{O}$ 。

如果在湿润状态下放置, 这些高分子材料在或接近环境的温度下, 仍具有高的质子传导性。以全氟磺酸树脂作为实例, 从磺酸基团电离的质子通过氢键与湿气结合, 以生成质子化水, 即氧鎓(H_3O^+), 大量地进入高分子基质内, 这种质子以氧鎓形式可在高分子基质内顺利迁移。所以这种类型的基质材料, 即使在或接近环境的温度下, 也能可观地呈现高的质子传导性。

或者, 具有完全不同于上述材料的传导机理的质子导体也可以使用。这些替换材料是具有钙钛矿结构的复合金属氧化物, 如 Yb-掺杂的 SrCeO_3 。现已发现这些具有钙钛矿型结构的复合金属氧化物都具有质子传导性, 而不必

依赖于湿度作为迁移介质。在这些复合金属氧化物中，质子通过其本身开路并通过形成的钙钛矿型结构骨架的氧离子而进行传导。

然而，由于金属催化剂层 2,3 通过溅射直接形成，质子导体膜 1 优选呈现一定的耐热性。优选以这种观点选择质子导体材料。

- 5 在上述溅射法中，基本的质子导体膜 1 的温度不低于 120 °C，例如，该温度可以通过混合颗粒 In 进行控制，并检测可能存在的 In 颗粒的微量溶解。实际上，在溅射后，设置在膜上的 In 粒子(直径 1 μ m)，可用 SEM 观测这种微量的溶解。In 粒子的熔点为 155 °C。

- 10 由如耐热性和可忽略湿度等优点考虑，这种含有主要由碳构成的碳质材料和在该碳质材料中引入的质子解离基团的质子导体最为理想。

这种质子导体即使在超过 120 °C 的温度下，仍具有高的抗拉伸剪切强度(1t/cm 拉伸：对于 25 μ m 厚的膜)，以至于不产生剪切，正如从下表 1 所见到的。

表 1

加热温度(°C)	剪切
40	无
60	无
80	无
100	无
120	无
140	无
160	无
180	无
200	发生

- 15 应当指出“质子解离基团”是指功能性基团，在电离解下，质子(H⁺)能从该基团上分出质子。质子解离基团，可列举有-OH、-OSO₃H、-SO₃H、-COOH 和-OPO(OH)₂。

在该质子导体中，质子通过质子解离基团迁移，以呈现离子传导性。

- 20 作为碳质材料，可使用主要由碳构成基质的任何合适材料，然而，在引入质子解离基体后，要求离子传导性必须大于电子传导性。

具体地，碳簇，作为碳原子的聚集体，或管状碳材料，或所谓的碳纳米管，都可以用作碳质材料。

各种碳簇中，优选的是富勒烯，至少在其部分具有开口端的富勒烯结构，或金钢石结构。

5 下面对这种碳簇，作更详细说明。

簇通常是指几个到几百个原子的聚集体，粘合或絮凝在一起。如果这些原子是碳原子，这种絮凝或聚集改进了质子的传导性，并同时保持了化学特性，以提供足够的膜强度，并易于形成层。“主要由碳形成的簇”是指几个到几百个碳原子，不管碳-碳结合的形式，而形成的聚集体。然而，这种簇可以不只由碳原子形成，以致其他原子可以与碳原子一起存在。因此，为了包括这种情况，将主要部分由碳原子形成的聚集体称作碳簇。这些聚集体的实例示于图4~7，其中删去了质子解离基团。可以看到为选择质子传导材料的类型，存在一个很宽的范围。

图4示出了各种类型的碳簇，每一种都由大量的碳原子形成，而且每一种都具有类似于球体，长的球体等的封闭表面结构。图4中，也示了分子富勒烯。图5示出了各种碳簇；其球状结构部分被中断。这些类型的碳簇特征是结构中有开口端，可以看到大量的这种结构物，在通过电弧放电制造富勒烯的过程中作为副产物。如果碳簇中的主要部分的碳原子是以 SP^3 键结合，则产生金刚石结构，如图6中所示的各种簇的结构。

20 图7中示出了几种实例，其每种都是不同的簇结合在一起。本发明致力于这种类型的结构。

在含有作为主要成分的上述具有质子解离基团的碳质材料的质子导体中，即使在干燥状态下，质子也能有从基团上解离的倾向。而且，这些质子在包括环境温度在内的很宽的温度范围内，具有高的传导性，如至少 $160\text{ }^{\circ}\text{C}\sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围。虽然这种质子导体即使在干燥状态下也呈现充足的质子传导性，但也允许湿气存在。这种湿气可以从外界侵入。

25 根据本发明，金属催化剂层2,3是在上述材料形成的质子导体膜1上直接形成的。

作为形成金属催化剂层2,3的技术，可以使用1种或多种PVD和CVD技术，诸如溅射法或真空沉积法。

30 现在根据所说明的试验结果解释本发明。即，按照本发明制备燃料电池

样品，并进行产生电力的试验，以评价它们的特征。

实施例 1

首先制备 0.1 μm 厚的质子导体膜，包括硫酸氢盐酯化的富勒烯醇 (fullarenol) 和聚乙烯醇作为粘接剂。

5 将这种质子导体膜放在具有 5 英寸直径铂靶的溅射装置 CCS 1200(产品的商标名为 TOKUD A CO., LTD) 的反应室内，并将反应室内抽成 10Pa 或更低的真空，然后向反应室内通入氢气，使反应室内的压力达到 $1.33 \times 10^4 \text{Pa}$ 。使用铂片作靶子，在 100W 输出下进行 RF 溅射，在每个质子导体膜的主表面上形成 10nm 厚的铂膜。

10 这样生产的质子导体膜，在它的两个主表面上形成铂膜，并安装进燃料电池。将这些铂膜之一用作燃料电极，而另一个用作氧电极。以一个大气压，将纯度不低于 99.9 % 的氢气供到燃料电极，而以一个大气压，将纯度不低于 99.9 % 的氧气供到氧电极，进行产生电力的试验。

15 作为上述产生电力的试验结果，实施例 1 的燃料电池中，以 0.6V 的输出电压，获得 40mW/cm^2 的输出。证明实施例 1 的燃料电池作为燃料电池能正常运行，并获得满意的输出。即，可以说通过在质子导体膜的每个主表面上形成铂膜，作为金属催化剂层，从而实现了具有满意输出的燃料电池，因此利用铂膜之一作为燃料电极，而另一个用作氧电极。

实施例 2

20 在实施例 2 中，将平均粒径 50nm 的氧化硅粉末，以 0.1mg/cm^2 的速率，喷撒在实施例 1 中制备的质子导体膜的每个主表面上。

在喷撒二氧化硅粉末的质子导体膜的每个主表面上，以和实施例 1 相同的方法利用 RF 溅射装置形成 10nm 厚的铂膜，然后将载有铂膜的质子导体膜，用含氟溶液处理，以去除氧化硅粉末。这样在铂膜表面上形成了为用于
25 确定提供氢气或氧气的通气开孔，正如后来解释的。

将如此制得的在其两表面上载有铂膜的质子导体膜装入燃料电池内。这些铂膜之一用作燃料电池电极，而另一个用作氧电极。以 1 个大气压，向燃料电极提供纯度不低于 99.9 % 的氢气。而以 1 个大气压，向氧电极提供纯度不低于 99.9 % 的氧气，并进行产生电力的试验。

30 作为上述电力产生试验的结果，在实施例 1 的燃料电池中，以 0.6V 的输出电压获得 61mW/cm^2 的输出。实施例 2 的燃料电池如通常的燃料电池一

样运行，获得比实施例1的燃料电池更满意的输出。因此，可以说通过在铂膜表面上形成通气开孔，可进一步改进燃料电池的输出。

实施例3

5 实施例3中，将平均颗粒尺寸100nm的氧化锡粉末，以 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 的速率，喷撒在实施例1制备的质子导体膜的每个主表面上。

在喷撒有氧化锡粉末的质子导体膜每个主表面上，利用RF溅射装置以和实施例1相同的方式形成10nm厚的铂膜。将载带铂膜的质子导体膜，用氯气蚀刻，以去除氧化锡粉末。这样在铂膜表面上形成用于可靠提供氢气或氧气的通气开孔。

10 这样制得的，在其两个主表面上载有铂膜的质子导体膜，装入燃料电池内，将这些铂膜之一用作燃料电极，而另一个用作氧电极。以1个大气压，将纯度不低于99.9%的氢气供入燃料电极，而以1个大气压，将纯度不低于99.9%的氧气供入氧电极，进行产生电力的试验。

15 作为以上描述的电力产生试验结果，实施例3的燃料电池中，以0.6V的输出电压时，获得 $58\text{mW}/\text{cm}^2$ 的输出。实施例3的燃料电池以通常的燃料电池一样地运行，获得比实施例1的燃料电池更满意的输出。因此，可以说通过在铂膜表面上形成通气开孔，可进一步改进燃料电池的输出。

工业应用性

20 根据本发明，由于金属催化剂层作为燃料电极或作为氧电极进行运行，燃料电极和氧化极的厚度得到了极大减小。因而，可提供具有优良电池性能，如能量密度的燃料电池。

25 在本发明的制备方法中，由于金属催化剂层直接形成在运行的质子导体膜上，所以不需要单独加工燃料电极或氧电极。其结果也就不需要复杂的运行，以至显著地改进了生产效率。

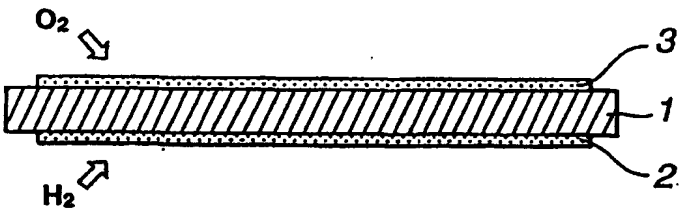


图 1

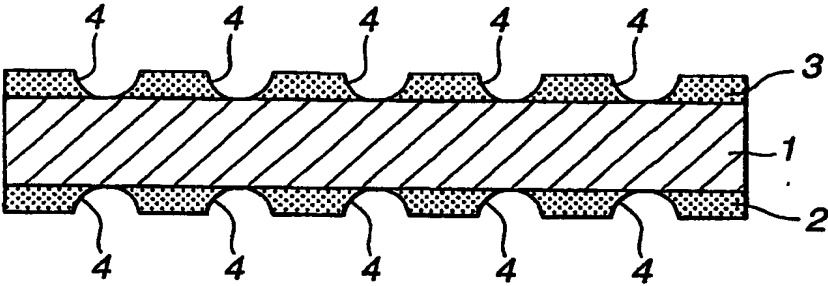


图 2

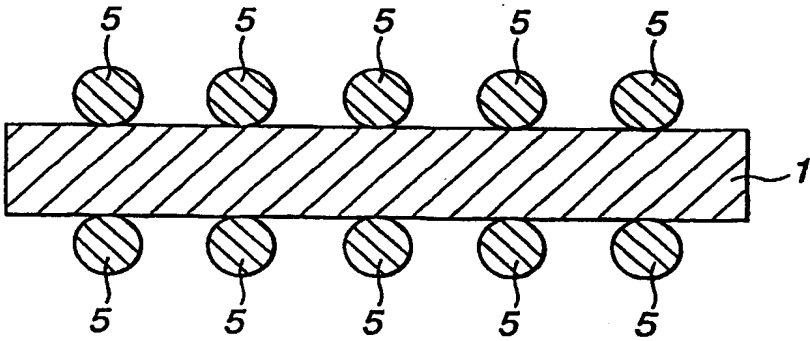


图 3

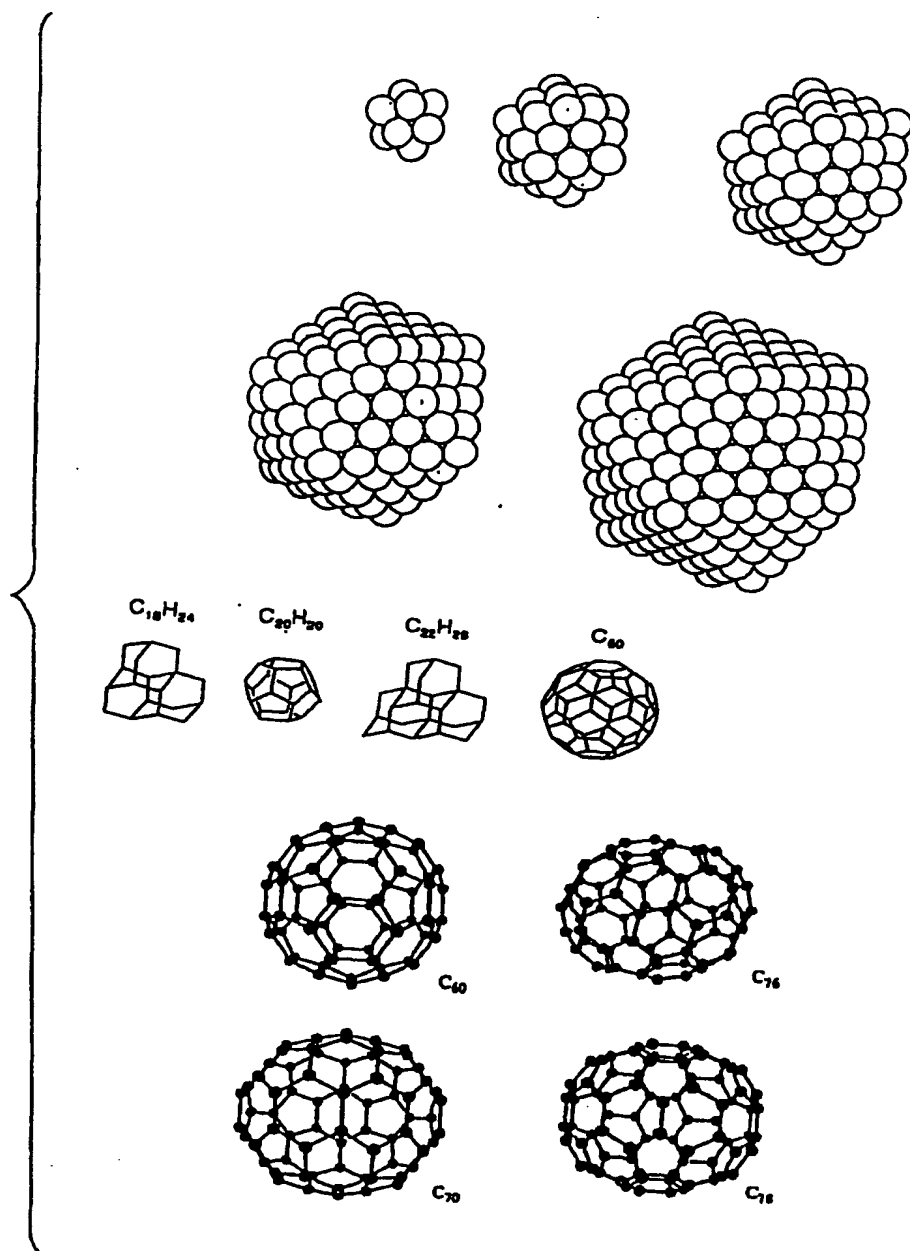


图 4

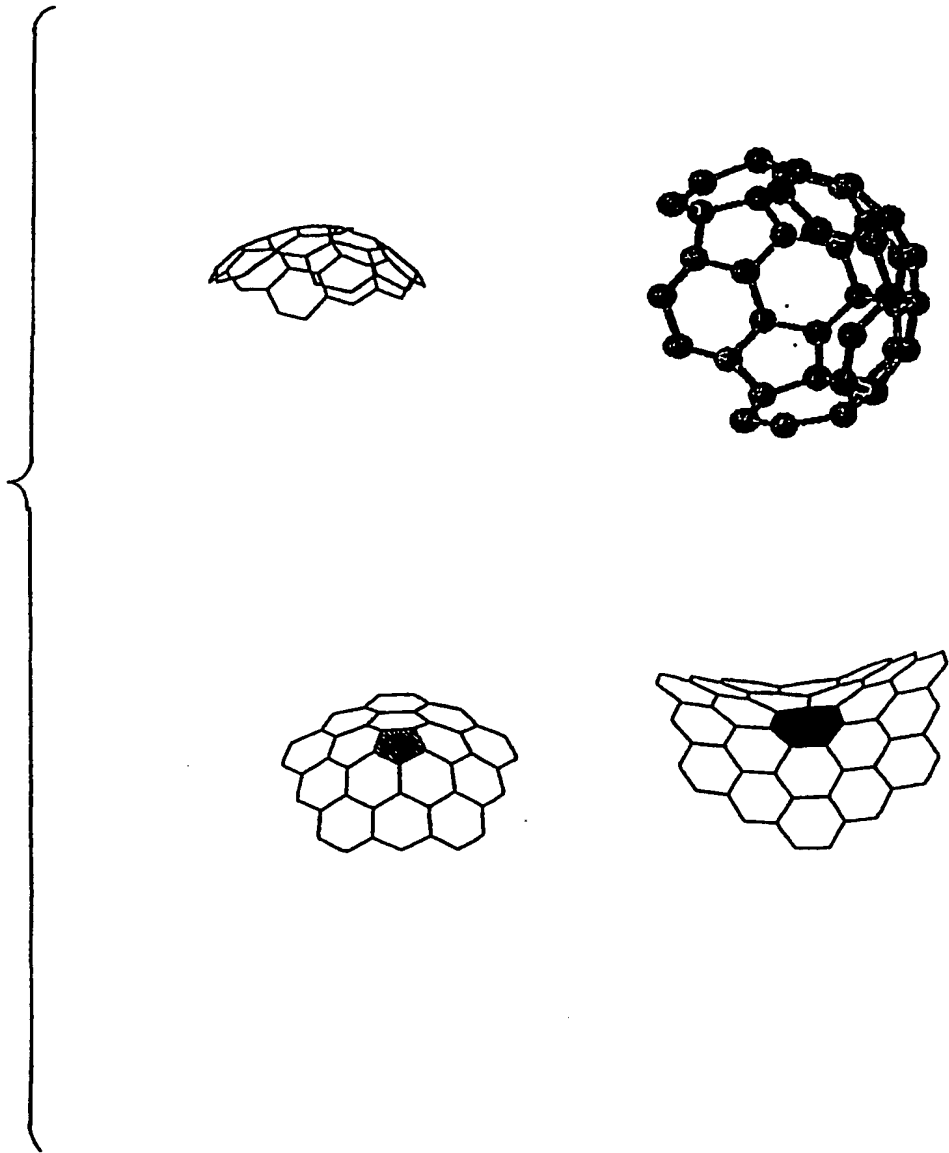


图 5

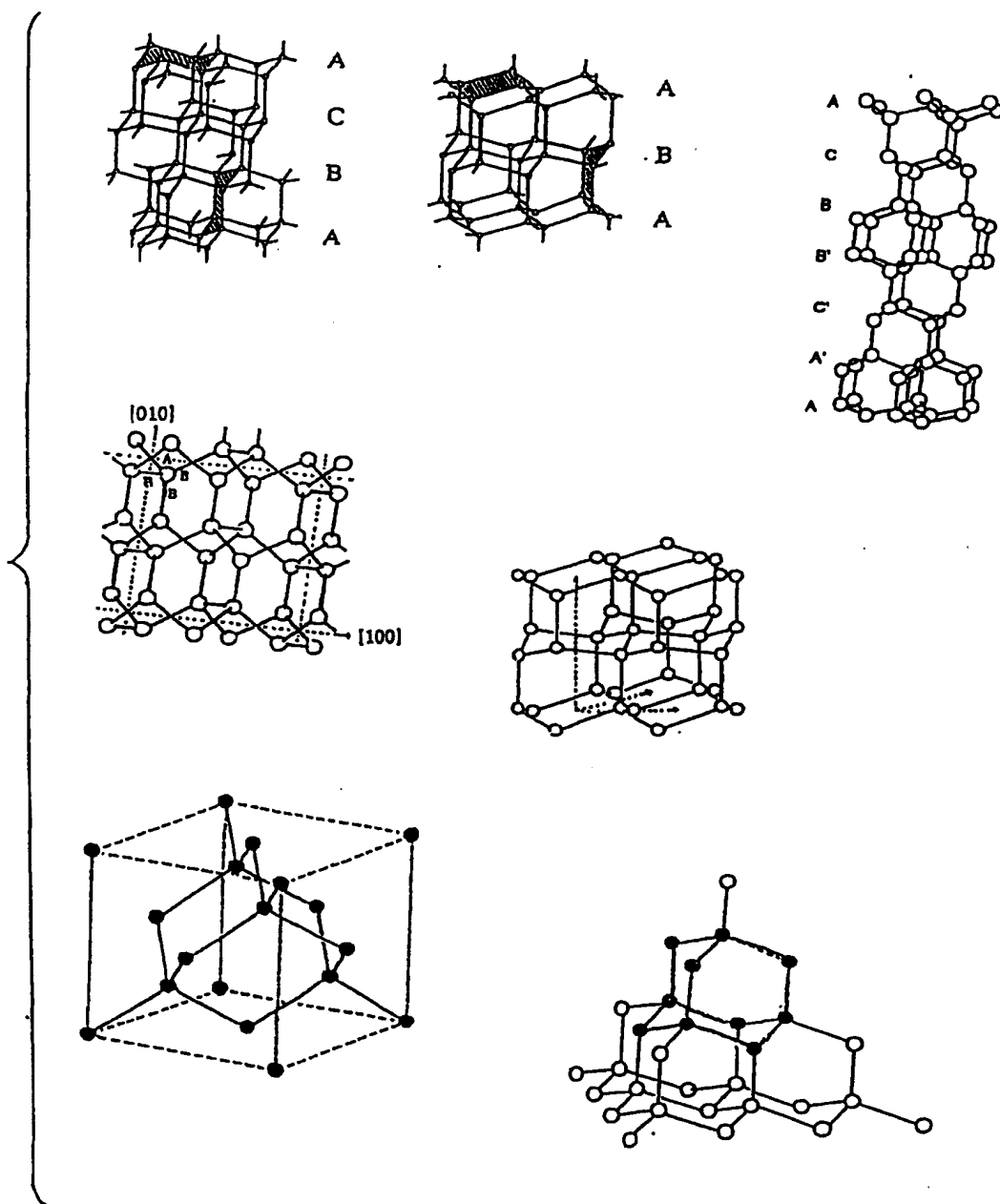


图 6

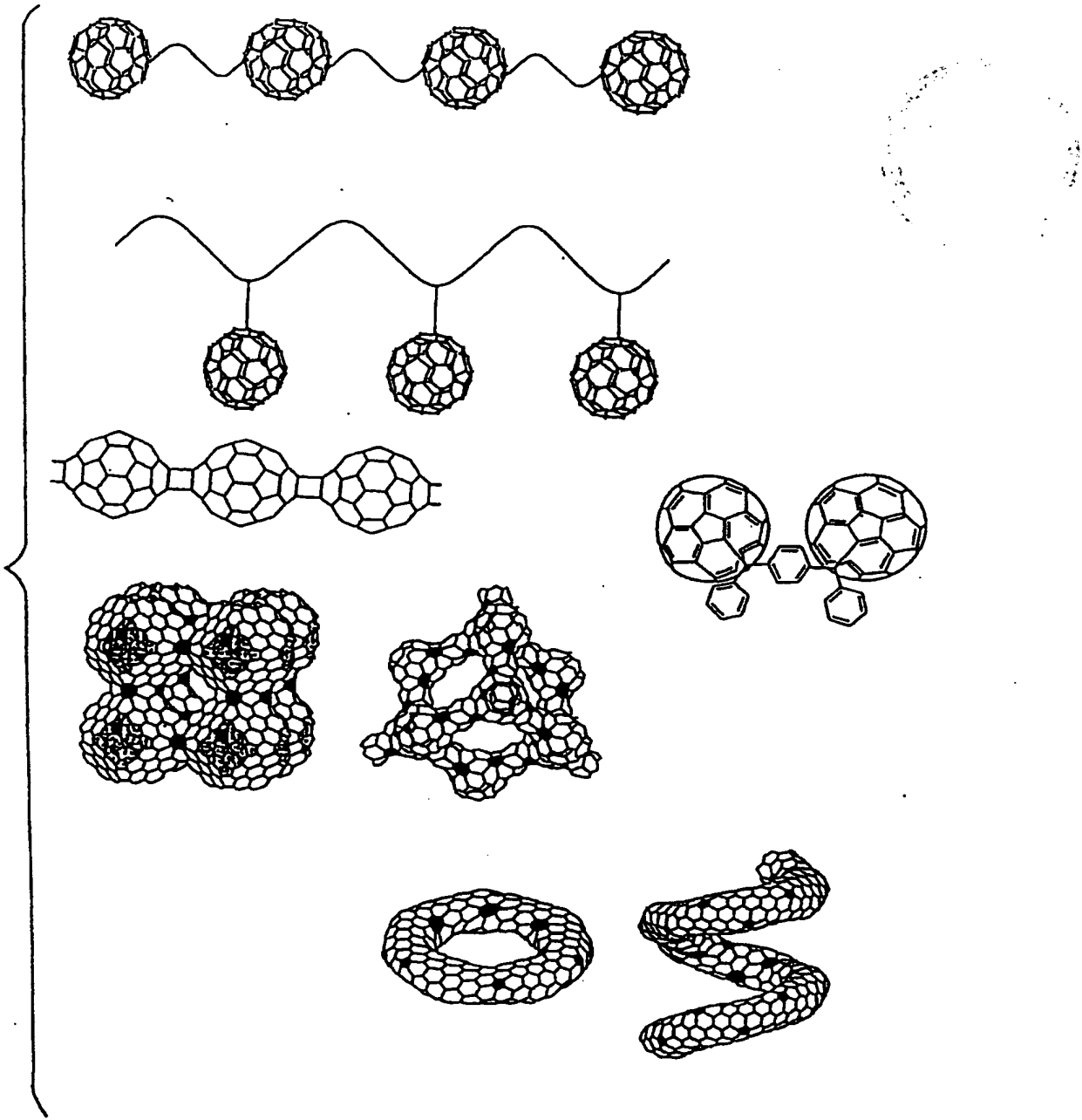


图 7